

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-003643

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

---

(51)Int.Cl.

G11B 5/70

---

(21)Application number : 08-151365 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

(22)Date of filing : 12.06.1996 (72)Inventor : NAKAMIGAWA  
JIYUNICHI  
SAITO SHINJI  
YAMAZAKI NOBUO

---

(54) DISK-SHAPED MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve electromagnetic conversion characteristics and more particularly high- density recording characteristics by providing the surface of a nonmagnetic base layer with a soft magnetic layer and a ferromagnetic layer formed by dispersing fine ferromagnetic hexagonal ferrite powder having a specific thickness into a binder.

SOLUTION: This disk-shaped magnetic recording medium is formed of a double layered structure composed of the soft magnetic layer and the ferromagnetic layer and is provided with the soft magnetic layer and the ferromagnetic layer formed by dispersing fine ferromagnetic hexagonal ferrite powder into the binder on the nonmagnetic base layer. The ferromagnetic layer is magnetically oriented in a perpendicular direction and the thickness thereof is specified to  $\leq 0.5\mu\text{m}$ . In addition, glossiness is

---

measured in an arbitrary place and the dependence on the measurement direction which is the difference in the glossiness between the max. value and the min. value is specified in a range of 0 to 5% of an index. On the other hand, the soft magnetic layer is specified in coercive force  $H_c$  to  $\leq 200\text{Oem}$ , more preferably, 0.1 to 100Oe. If  $H_c$  is larger than this range, recording magnetization remains. Further, the saturation magnetic flux density  $B_s$  is specified to  $\geq 1500\text{G}$ , more preferably  $\geq 2000$  to  $\leq 500\text{G}$ . If the density is smaller than this range, the magnetic flux passing the ground surface layer decrease. As a result, the electromagnetic conversion characteristics and more particularly the high-density characteristics are improved.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention has a ferromagnetic layer and a soft-magnetism layer, and relates to the disk-like magnetic-recording medium for high-density record which contains a hexagonal-ferrite impalpable powder in the best layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of a magnetic disk, 2MB of MF-2HD floppy disk using Co denaturation iron oxide was preinstalled in a personal computer. However, in today when the data capacity to treat is increasing rapidly, it becomes impossible to have said that the capacity was enough, and large capacity-ization of a floppy disk was desired.

[0003] Conventionally, what painted the magnetic layer which distributed an iron oxide, Co denaturation iron oxide, CrO<sub>2</sub>, a ferromagnetic metal powder, and hexagonal-ferrite powder in the binder on the nonmagnetic base material is widely used for a magnetic-recording medium. Also in this, it is known that the ferromagnetic metal impalpable powder and the hexagonal-ferrite impalpable powder are excellent in a high-density recording characteristic. Although there were 4MB of MF-2ED, a 21MB floptical, etc. as a mass disk using 10MB of MF-2TD, 21MB of MF-2SD, or the hexagonal ferrite as a mass disk using the ferromagnetic metal impalpable powder which is excellent in a high-density recording characteristic, it was not able to be said that it was enough for capacity and a performance target. Many attempts which raise a high-density recording characteristic are made to such a situation.

[0004] The hexagonal-ferrite magnetic substance is proposed by JP,61-217936, A news and JP,61-273735, A news as the magnetic substance which is excellent in a high-density recording characteristic. Since an easy axis moreover has that the grain size is small and a configuration in the direction perpendicular to the plate surface

by plate-like, promising \* of the hexagonal-ferrite magnetic substance is carried out as the magnetic substance used for the magnetic-recording medium for high-density record.

[0005] And it is carrying out orientation of the hexagonal-ferrite magnetic substance to the perpendicular direction within a field. The example using the hexagonal ferrite which making a self-demagnetization small furthermore prepared the magnetic layer in JP,4-123312,A news and JP,62-208415,A news more than the bilayer further, and carried out perpendicular orientation at the upper layer is indicated by JP,60-212817,A news, JP,1-251427,A news, JP,1-251424,A news, JP,1-251426,A news, JP,59-129935,A news, JP,64-79930,A news, JP,64-55732,A news, JP,59-77628,A news, etc. However, it has come to acquire still sufficient property.

[0006] To such a problem, a coercive force is low, and forms the metal thin film or particle application film of a soft magnetism with high permeability as a ground layer, and the attempt which prepares the application layer containing a hexagonal ferrite on it is shown in JP,56-98718,A news, JP,59-94231,A news, JP,59-167843,A news, and JP,62-180522,A news. It is impossible however, to already call it sufficient property to the high-density record demanded today.

[0007] The disk-like magnetic-recording medium which becomes recently and consists of a thin layer magnetic layer and a functional non-magnetic layer on the other hand was developed, and the floppy disk of 100MB class has appeared. Magnetic thickness makes [ the composition to which Hc has a magnetic layer with a thickness of 0.5 micrometers or less and a non-magnetic layer-containing-a conductive particle by 1400 or more Oes in JP,5-109061,A as what shows these features ] thickness change of magnetic thickness less than \*\*15% by 0.5 micrometers or less at JP,5-290354,A, and the composition as which surface electric resistance was specified is proposed.

[0008] However, in connection with the densification of a rapid disk-like magnetic-recording medium, even if carried out with such technology, it was becoming difficult to acquire a satisfactory property. In recent years, the magnetic-recording medium for high-density record which made passage of line of magnetic force the optimal is known as a proposed vertical-magnetic-recording medium by preparing a soft-magnetism layer (magnetic layer which used the optimal magnetic substance for the very low magnetic head of Hc) in a lower layer, and preparing perpendicular magnetic anisotropy films on it.

[0009] The present condition is that the tape-like medium is not performed by the development to which this old vertical-magnetic-recording medium set weight to the magnetic disk not much with the subject. In the disk-like magnetic-recording medium in the multistory composition of a soft-magnetism layer and a ferromagnetic layer, there is a problem that it is difficult to measure the magnetic

amount of preferred orientation. That is, a means to control this amount of preferred orientation that can measure the magnetic amount of preferred orientation with a brief means since the densification in a disk-like magnetic-recording medium is improved, as a result contributes to densification was desired.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention -- electromagnetism -- it aims at offering the disk-like magnetic-recording medium by which the transfer characteristic, especially the high-density recording characteristic were markedly alike, and were improved

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention persons -- electromagnetism -- in order that the transfer characteristic may obtain a good disk-like magnetic-recording medium, as a result of inquiring wholeheartedly, it is considering as the following media, and it finds out that the outstanding high-density recording characteristic which is the purpose of this invention is obtained, and results in this invention That is, it is attained by the disk-like magnetic-recording medium characterized by for the thickness of this ferromagnetic layer being 0.5 micrometers or less, and the measurement direction dependency of the glossiness in the places where this ferromagnetic layer is arbitrary being less than 5% in the disk-like magnetic-recording medium which prepared the soft-magnetism layer and the ferromagnetic layer which comes to distribute a ferromagnetic hexagonal-ferrite impalpable powder in a binder on the nonmagnetic base material at this order.

[0012] And if orientation of the aforementioned ferromagnetic layer is carried out perpendicularly magnetically, it can attain the purpose of this invention effectively further. As for the soft-magnetism layer in the magnetic-recording medium of this invention, 200 or less Oes, Hc (coercive force) is more than 1500G, and that of or more 0.1100 or less Oe and Bs (saturation magnetic flux density) is less than [ more than 2000G5000G ] preferably. If Hc is larger than the above-mentioned value, record magnetization remains in a ground layer, and the phase shift of magnetization generates and is not desirable within a magnetic layer. If Bs is smaller than the above-mentioned value, the magnetic flux which passes along a ground layer falls and is not desirable. In addition, Hc here uses the value of the higher one in straight side and a perpendicular direction.

[0013] Moreover, although the measurement direction dependency (henceforth a "glossiness difference") of the glossiness in this invention is less than 5% in the places where a ferromagnetic layer is arbitrary The number of these glossiness differences is eight about the periphery top of one half of the paths of a disk radius at regular intervals using a digital glossmeter (GK[ by the SUGA testing-machine company ]-45D type). The measurement direction is changed every 45 degrees and it measures from eight directions, and by making into an index the thing of the

following formula called for from the difference of maximum and the minimum value, if this value is less than 5%, it will think that the difference of the glossiness of two points of the places where a ferromagnetic layer is arbitrary becomes less than 5%, and will not interfere.

[0014] The glossiness difference in a glossiness difference (%) = maximum-minimum value this invention is 0 - 5% of range preferably.

[Relation between the requirements for composition, and an effect] Although the reason this invention brings about this effect is not certain, it thinks as follows.

[0015] If it becomes short wavelength record, the record depth of a signal will become shallow. By preparing a soft-magnetism layer as a ground layer of a ferromagnetic layer, when there is no ground layer, the magnetic pole generated in the ferromagnetic layer lower part can be short-circuited, and an anti-magnetic field can be reduced. In order to demonstrate the effect of such a ground layer, it is necessary to make the upper thickness thin according to record wavelength. Moreover, by short wavelength record, when the record depth is shallow, the separation loss by surface roughness does big influence, when surface roughness is large, the distance of a head and a medium becomes large and it is thought that the effect of a ground layer is lost similarly.

[0016] On the other hand, by the disk-like magnetic-recording medium, it is required to obtain a fixed output over a disk round, and being attained by making an amount-of-preferred-orientation ratio or more into 0.85 is shown in JP,5-109061,A etc. However, in the latest high-density record, an output with a fixed amount-of-preferred-orientation ratio may not be obtained 0.85 or more. Although it is not certain as the cause, it is possible that surface roughness is not uniform to a circumferencial direction etc. Especially as for the case of this invention, surface roughness affects the effect of a soft-magnetism layer.

[0017] Although glossiness is originally the index of surface roughness, in order to measure the amount of reflected lights, it is presumed that it is influenced of the direction of orientation of a magnetic-substance particle or condensation. Since surface roughness not only becomes uniform by not depending in the measurement direction in arbitrary places, but making glossiness regularity, but the orientation of a magnetic-substance particle and the degree of condensation become homogeneity and magnetic properties become uniform, it is thought that a fixed output comes to be obtained over a disk round.

[0018] When a ferromagnetic bed depth is thin, it is tended to turn an easy shaft to the perpendicular direction within a field, since a hexagonal ferrite is a tabular irrespective of orientation. the direction of orientation of a ferromagnetic layer -- a longitudinal direction, non-orientation, and random orientation -- either becomes [ the effect which it makes the purpose of this application by carrying out orientation to especially a perpendicular direction although the purpose of this

application is attained ] remarkable and is desirable The following method is especially effective although there are various methods as a method for making the measurement direction dependency of the aforementioned glossiness less than 5% especially in order to obtain the magnetic-recording medium of this invention.

[0019] For example, the thing for which the methods of application, such as the below-mentioned simultaneous multistory application method with which a smooth application side is acquired even if a \*\* ferromagnetism layer is a thin film, are adopted, \*\* Use adopting the variational method of a heavy load on the occasion of manufacture of magnetic application liquid, and the unlike-pole confrontation cobalt magnet beyond \*\* 3000G. While carrying out orientation of the magnetic orientation of a magnetic layer to the perpendicular direction of a magnetic layer, on the occasion of application dryness, application speed, the temperature of the dryness style, and dryness air capacity are adjusted, and a paint film is dried in a magnet zone, \*\* Adjust the configuration, size, etc. of the fine particles used for the optimal ferromagnetic hexagonal-ferrite impalpable powder for the above-mentioned \*\* or \*\*, and a soft-magnetism layer, \*\* Selecting the binder used for a ferromagnetic layer and a soft-magnetism layer, raising the dispersibility of a ferromagnetic hexagonal ferrite using a \*\* dispersant, etc. are mentioned.

[0020] The above-mentioned method is explained in full detail in the following. [Publication about a hexagonal-ferrite impalpable powder] As a hexagonal-ferrite impalpable powder contained in the ferromagnetic layer of this invention, they are a barium ferrite, a strontium ferrite, and a lead ferrite. There are each substitution product of a calcium ferrite, a Co substitution product, etc. Specifically Ignition-magneto plan byte type a barium ferrite and a strontium ferrite, The magnetoplumbite type ferrite which covered the particle front face with the spinel, Furthermore, ignition-magneto plan byte type a barium ferrite, a strontium ferrite, etc. which contained the spinel phase in part are mentioned. In addition to a predetermined atom, in addition, aluminum, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Atoms, such as Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, nickel, Sr, B, germanium, and Nb, may be included. The object which generally added elements, such as Co-Ti, Co-Ti-Zr, Co-Ti-Zn, nickel-Ti-Zn, Nb-Zn-Co, Sb-Zn-Co, and Nb-Zn, can be used. There are some which contain a characteristic impurity depending on a raw material and a process.

[0021] 10-200nm of grain size is 20-100nm preferably in the diameter of 6 corner guards. Although it is necessary to make it a low noise and 40nm or less of \*\*\*\* is desirable when reproducing by the magnetoresistive head, in 10nm or less, stable magnetization cannot be desired because of heat fluctuation. In 200nm or more, a noise is high and neither is fit for high-density magnetic recording. As for a tabular ratio (\*\*\*\*/board thickness), 1-15 are desirable. It is 2-7 preferably. Although the restoration nature in a ferromagnetic layer becomes high and is desirable when a

tabular ratio is small, sufficient stacking tendency is not obtained. A noise becomes large by the stacking between larger grain children than 15. The specific surface area by the BET adsorption method of this grain-size range shows 10-200m<sup>2</sup> / g. The sign of the specific surface area is carried out in general to particle \*\*\*\* and the arithmetic operation value from board thickness. 50-450Å of microcrystal sizes is 100-350Å preferably. The distribution of particle \*\*\*\* and board thickness is so desirable that it is usually narrow. Although evaluation is difficult, it can compare 500 particles by measuring at random from a particle transverse-electromagnetic photograph. Although a distribution is not a normal distribution in many cases, when it calculates and being expressed with the standard deviation to average size, it is  $\sigma/\text{average size} = 0.1-2.0$ . While making the particle generation system of reaction as uniform as possible for making a grain-size distribution sharp, performing distribution modification to the generated particle is also performed. For example, how to dissolve a super-very fine particle in sorting in an acid solution etc. is learned. The coercive force  $H_c$  measured with the magnetic substance can be created to about 500Oe-5000Oe.

[0022] Although the higher one of  $H_c$  is advantageous to high-density record, it is restricted by the capacity of a recording head. Usually, although it is about 4000 Oes from 800Oe(s), they are 1500 or more Oes and 3500 Oes or less preferably. When the saturation magnetization of a head exceeds 1.4 teslas, it is desirable to make it 2000 or more Oes.  $H_c$  is controllable by grain size (\*\*\*\* and board thickness), the kind of content element and an amount, the substitution site of an element, the particle generation reaction condition, etc. saturation magnetization sigmas -- 40 emu/g - 80 emu/g it is . sigmas tends to become so small that it becomes a particle although the higher one is desirable. The kind of compounding a spinel ferrite with an ignition-magneto plan byte ferrite for sigmas improvement and content element, selection of an addition, etc. are known well. Moreover, it is also possible to use W type hexagonal ferrite. In case the magnetic substance is distributed, processing a magnetic-substance particle front face by the matter suitable for the dispersion medium and the binder is also performed. As for coupling agent, an inorganic compound and an organic compound are used. As main compounds, oxides, such as Si, aluminum, and P, or a hydroxide, various silane coupling agents, and various titanium coupling agents are the examples of representation. An amount is 0.1 - 10 % of the weight to the magnetic substance. PH of the magnetic substance is also important for distribution. Usually, although there is an optimum value by the dispersion medium and polymer about by four to 12, six to about ten are chosen from the chemical stability of a medium, and shelf life. The moisture contained in the magnetic substance also influences distribution. Although there is an optimum value by the dispersion medium and the binder, 0.01 - 2.0 % of the weight is usually chosen. Although there are a glass crystallizing



method, the coprecipitation method, a hydrothermal-reaction method, etc. as a process of a roppo ferrite, this invention does not choose a process.

[0023] [Publication about a soft-magnetism layer] As soft-magnetism fine particles used for the soft-magnetism layer of this invention, Fe powder, nickel powder, Co powder, magnetite powder, permalloy powder, Sendust powder, Mn-Zn ferrite powder, nickel-Zn ferrite powder, Cu-Zn ferrite powder, etc. are mentioned.

Although a needle, a grain, a tabular, and any are sufficient as these fine particles, in order to make  $H_c$  small, the shape of a grain is desirable. Atoms, such as aluminum, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, nickel, Sr, B, germanium, and Nb, may be included in these soft-magnetism fine particles in addition to a predetermined atom.

[0024] It is SBET about the specific surface area of these soft-magnetism fine particles. If expressed, it will be  $10\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$ , and they will be  $40\text{-}70\text{m}^2/\text{g}$  preferably. surface \*\*\*\* good below  $10\text{m}^2/\text{g}$ , and more than  $[100\text{m}^2/\text{above g}]$  -- hard -- it is not desirable For 0.01 micrometers or more, 1 micrometer or less, and bulk density, 0.4 or more, 1.5 or less, and an adsorption moisture are [ a mean particle diameter ] 0.1% or more, 2% or less, and DBP. As for 5-100ml / 100g, and pH, ten or less [ 3 or more ] are [ the used oil absorption ] desirable. As for the front face of these fine particles, it is desirable to carry out surface treatment by aluminum 2O3, SiO2, TiO2, ZrO2, SnO2, Sb 2O3, and ZnO. one desirable to especially dispersibility -- aluminum 2O3, SiO2, TiO2, and ZrO2 -- although it comes out -- still more desirable one -- aluminum 2O3, SiO2, and ZrO2 it is . These may combine and use it.

[0025] While being able to make small making a soft-magnetism layer mix carbon black, and lowering the surface electric resistance  $R_s$  which is a well-known effect, and a light transmittance, desired micro Vickers hardness can be obtained.

Moreover, it is also possible to bring about the effect of lubricant storage by including carbon black in a lower layer. The kind of carbon black can use the furnace for rubber, Sir Mull for rubber, the black for colors, acetylene black, etc.

[0026] Moreover, in a soft-magnetism layer, it can also add [ for the purpose of the nature powder of organic ]. For example, although acrylic styrene-resin powder, benzoguanamine-resin powder, melamine system resin powder, and a phthalocyanine system pigment are mentioned, polyolefine system resin powder, polyester system resin powder, polyamide system resin powder, polyimide system resin powder, and the poly fluoride ethylene resin can also be used. The process can use what is being described at JP,62-18564,A and JP,60-255827,A.

[0027] The binder resin of a soft-magnetism layer, lubricant, a dispersant, an additive, a solvent, and the distributed method and others can apply it of the ferromagnetic layer indicated below. Especially, about the addition of the amount of

binder resins, a kind, an additive, and a dispersant, and a kind, the well-known technology about a ferromagnetic layer is applicable.

[Publication about a binder] The binder of the soft-magnetism layer of this invention, lubricant, a dispersant, an additive, a solvent, and the distributed method and others can apply it of a ferromagnetic layer. Especially, about the addition of the amount of binders, a kind, an additive, and a dispersant, and a kind, the well-known technology about a ferromagnetic layer is applicable.

[0028] As a binder used for the ferromagnetic layer of this invention, well-known thermoplastics, thermosetting resin, reaction type resins, and such mixture are used conventionally. As thermoplastics, a glass transition temperature is -100-150 degrees C, and number average molecular weight is 1000-200000, and the thing 10000-100000, and whose polymerization degree are about 50 to about 1000 preferably.

[0029] As such an example, there are a polymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, a maleic acid, an AKURURI acid, an acrylic ester, a vinylidene chloride, acrylonitrile, a methacrylic acid, a methacrylic ester, styrene, a butadiene, ethylene, a vinyl butyral, a vinyl acetal, vinyl ether, etc. as a composition unit or a copolymer, a polyurethane resin, and various rubber system resins.

Moreover, as thermosetting resin or a reaction type resin, the mixture of phenol resin, an epoxy resin, a polyurethane hardening type resin, a urea-resin, melamine resin, alkyd resin, an acrylic reaction resin, a formaldehyde resin, silicone resin, epoxy-polyamide resin, polyester resin, and an isocyanate prepolymer, the mixture of polyester poliomyelitis-RU and the poly isocyanate, polyurethane, the mixture of the poly isocyanate, etc. are raised. These resins are indicated in detail by the "plastics handbook" of the Asakura Publishing Co., Ltd. issue. Moreover, it is also possible to use a well-known electron ray hardening type resin for each class. These example and its manufacture method are indicated in detail by JP,62-256219,A. the above resin is independent -- or -- although it can be combined and used -- as a desirable thing -- vinyl chloride resin, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, a vinyl chloride vinyl acetate vinyl alcohol copolymer, and a vinyl chloride vinyl acetate maleic-anhydride copolymer -- since -- the combination of at least one sort chosen and a polyurethane resin or the thing which combined the poly isocyanate with these is raised

[0030] The structure of a polyurethane resin can use well-known things, such as polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, and poly caprolactone polyurethane. The need is accepted in order to acquire more excellent dispersibility and endurance about all the binders shown here. COOM, SO<sub>3</sub> M, OSO<sub>3</sub>M, P=O (OM)<sub>2</sub>, and O-P=O (OM) -- two -- (-- as for M, it is desirable per above that it is with what introduced at least one or more polar groups chosen from

hydrogen atom or alkali-metal base), OH and NR<sub>2</sub>, N+R<sub>3</sub> (R is a hydrocarbon group), an epoxy group, SH, CN, etc. by copolymerization or the addition reaction. The amount of such a polar group is 10<sup>-1</sup> to ten - eight mols/g, and is 10<sup>-2</sup> to ten - six mols/g preferably.

[0031] As a concrete example of these binders used for this invention, VAGH by the uni-ONKA-byte company, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC, PKFE, \*\*\*\* chemical-industry company make, MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM, MPR-TAO, and 1000by electrochemistry company W, DX80, DX81 and DX82, DX83, 100FD, the Nippon Zeon Co., Ltd. make -- MR-104, MR-105, MR110 and MR100, and MR555, 400X-110A -- NIPPORAN N2301, N2302, and N2304 by the Japanese polyurethane company, Dainippon Ink bread-making DEKKUSU T-5105, T-R3080, T-5201, the bar knock D-400, D-210-80, Chris Bon 6109 and 7209, Byron UR8200 by Toyobo Co., Ltd., UR8300, UR-8700, RV530 and RV280, size Japanese energy-ized company make, the DAIFE lamins 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022, and 7020, the Mitsubishi Kasei Corp. make, MX5004, and 3 \*\* Chemicals company make -- SAMPUREN SP-150, the saran F310 and F210 by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., etc. are raised

[0032] the binder used for the soft-magnetism layer of this invention, and a ferromagnetic layer -- soft-magnetism fine particles or a hexagonal-ferrite impalpable powder -- receiving -- 5 - 50% of the weight of the range -- it is preferably used in 10 - 30% of the weight of the range. Although it is desirable to use combining these in 2 - 20% of the weight of the range two to 20% of the weight as for the poly isocyanate when using a vinyl chloride system resin and using a polyurethane resin five to 30% of the weight, it is also possible only for polyurethane to use only polyurethane and an isocyanate for example, when head corrosion takes place according to the dechlorination of a minute amount. When using polyurethane in this invention, for 100 - 2000%, and rupture stress, 0.05 - 10 kg/cm<sup>2</sup> and the yield point are [ a glass transition temperature / 0 degree C - 100 degrees C and elongation after fracture ] 2kg [ 0.05-10 //cm ] preferably -50-150 degrees C. It is desirable.

[0033] The magnetic-recording medium of this invention consists more than of a bilayer. Therefore, of course, it is possible to change the amount of binders, the vinyl chloride system resin occupied in a binder, a polyurethane resin, the poly isocyanate or the amount of the other resin, the molecular weight of each resin which forms a ferromagnetic layer, the amount of polar groups, or the physical property of a resin described previously in a soft-magnetism layer and a ferromagnetic layer if needed, it should optimize on each class rather, and the well-known technology about a multilayer magnetic layer can be applied. For example, when changing the amount of binders on each class, in order to reduce the abrasion

of a ferromagnetic layer front face, it is effective to increase the quantity of the amount of binders of a ferromagnetic layer, in order to make the head touch to a head good, the amount of binders of a soft-magnetism layer can be made [ many ], and flexibility can be given.

[0034] As a poly isocyanate which has in this invention and is, the poly isocyanate generated according to isocyanates, such as tolylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene -1, 5-diisocyanate, ortho toluidine diisocyanate, isophorone diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate, a product with these isocyanates and polyalcohols, and condensation of isocyanates can be used. As a tradename with which these isocyanates are marketed Japanese polyurethane company make, Coronate L, Coronate HL, coronate 2030, coronate 2031, MIRIONE-TO MR, MIRIONE-TO merged transistor logic, the Takeda Chemical Industries, Ltd. make, TAKENE-TO D-102, D-110 Ns of TAKENE-TO, TAKENE-TO D-200, TAKENE-TO D-202, the Sumitomo Beyer company make, There are Desmodur L, Desmodur IL, Desmodur N, Desmodur HL, etc., using an independent or hardening reactant difference, in two or the combination beyond it, it can have these also with each class and they can be.

[0035] [Publication about carbon black and an abrasive material] The carbon black used for the soft-magnetism layer of this invention and a ferromagnetic layer can use the furnace for rubber, Sir Mull for rubber, the black for colors, acetylene black, etc. specific surface area --  $0.1\text{-}1\text{g/cc}$  \*\* of tap density is [  $5\text{nm} - 300\text{nm}$  and pH /  $2\text{-}10$ , and a water content ] desirable [  $5\text{-}500\text{m}^2 / \text{g}$ , and DBP oil absorption /  $10\text{-}400\text{ml} / 100\text{g}$ , and a particle diameter ]  $0.1$  to  $10\%$  As a concrete example of the carbon black used for this invention, the Cabot Corp. make, BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 905, 800, 700, VULCANXC-72, Asahi carbon company make, # 80, #60, #55, #50, #35, Mitsubishi Kasei industrial company make, #2400B, # 2300, #900, #1000, #30, #40, #10B, made in Colon Bianca-Bonn, CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40, 15, RAVEN-MT-P, Japanese EC company make, the KETCHIEN black EC, etc. are raised. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [ a part of ] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by the resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in magnetic paints, you may distribute by the binder beforehand. These carbon black can be used in independence or combination. When using carbon black, it is desirable to use in  $0.1 - 30\%$  of the weight to the magnetic substance of each magnetic layer of an amount. Carbon black has work of antistatic [ of a layer ], coefficient-of-friction reduction, shading nature grant, the improvement in film on the strength, etc., and these change with carbon black to be used. Therefore, these carbon black used for this invention changes the kind, an amount, and combination in a ferromagnetic layer and a soft-magnetism layer, of

course, is possible for using properly according to the purpose based on many properties shown in the points, such as grain size, oil absorption, electric conductivity, and pH, and should optimize them on each class rather. The carbon black which can be used by this invention is for example, "carbon black handbook" carbon black association editing. It can be made reference.

[0036] As an abrasive material used for the ferromagnetic layer of this invention, the alpha alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, a beta alumina, silicon carbide, a chrome oxide, a cerium oxide, alpha-iron oxide, corundum, an artificial diamond, a silicon nitride, silicon-carbide titanium, carbide, titanium oxide, a silicon dioxide, boron nitride, etc. are used mainly in that a with a Mohs hardness of six or more well-known material is independent or combination. Moreover, you may use the complex (what carried out surface treatment of the abrasive material by other abrasive materials) of these abrasive materials. Although the compounds or elements other than a principal component may be contained in these abrasive materials, if a principal component is 90% or more, there will be instead of [ no ] in an effect. the grain size of these abrasive materials -- 0.01-2micro -- desirable -- especially -- electromagnetism -- in order to raise the transfer characteristic, the one where the particle size distribution are narrower is desirable. Moreover, it is also possible for an abrasive material independent in combining the abrasive material from which grain size differs if needed to raise endurance to also make a particle size distribution large, and to give the same effect. 1-30m<sup>2</sup> / g\*\* of pH are [ 0.3-2g / and a water content cc / 2-11, and specific surface area ] desirable [ tap density ] 0.1 to 5%. Although the shape of a needle, a globular shape, and a die and \*\*\*\*\* are sufficient as the configuration of the abrasive material used for this invention, polish nature is high and what has an angle in a part of configuration is desirable. concrete -- the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make -- AKP-12, AKP-15, and AKP- 20, AKP-30, AKP-50, HIT20, HIT-30, HIT-55, HIT60, HIT70, HIT80 and HIT100, and the product made from lei NORUZU -- ERC-DBM, HP-DBM, HPS-DBM, the non-Futami abrasive material company make, WA10000, Kamimura industrial company make, UB20, the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, G-5, clo MEKKUSU U2, clo MEKKUSU U1, the Toda Kogyo Corp. make, TF100 and TF140, the IBIDEN CO., LTD. make, beta random ultra fine \*\* Showa Mining Co., Ltd. make, B-3, etc. are mentioned. These abrasive materials can also be added in a soft-magnetism layer if needed. The shape of surface type can be controlled by adding in a soft-magnetism layer, or the projection state of an abrasive material can be controlled by it. Of course, you should set the particle size of the abrasive material which these ferromagnetism layer and a soft-magnetism layer add, and an amount as an optimum value.

[0037] [Explanation about an additive] The thing which is used for the ferromagnetic layer and soft-magnetism layer of this invention and which has the

lubricous effect and antistatic effect, a dispersion effect, the plastic effect, etc. as an additive is used. Molybdenum disulfide, tungsten-disulfide graphite, boron nitride, Silicon, fatty-acid denaturation silicon with graphite fluoride, a silicone oil, and a polar group, Fluorine content silicon, fluorine content alcohol, fluorine content ester, A polyolefine, a polyglycol, an alkyl phosphoric ester, and its alkali-metal salt, Alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, a polyphenyl ether, Phenylphosphonic acid, amino quinones, various silane coupling agents, A titanium coupling agent, fluorine content alkyl-sulfuric-acid ester, and its alkali-metal salt, The a little salt machine nature fatty acids (it does not matter even if it has branched although a unsaturated bond is included and) and these metal salts (Li, Na, K, Cu, etc.) of carbon numbers 10-24 Or monovalent [ of carbon numbers 12-22 ], bivalent, trivalence, tetravalence, pentavalence, a hexahydric alcohol, (It does not matter even if it has branched although a unsaturated bond is included and), and the alkoxy alcohol of carbon numbers 12-22, Monovalent [ of the a little salt machine nature fatty acid (it does not matter even if it has branched although a unsaturated bond is included and) of carbon numbers 10-24, and carbon numbers 2-12 ], Bivalent, trivalence, tetravalence, pentavalence, and any one of the hexahydric alcohols (although a unsaturated bond is included) Moreover, the monochrome fatty acid ester, II fatty acid ester, or trifatty acid ester which consists of having branched, The fatty acid ester of the monoalkyl ether of an alkylene-oxide polymerization object, the fatty-acid amide of carbon numbers 8-22, the fatty amine of carbon numbers 8-22, etc. can be used.

[0038] As these examples, a capric acid, a caprylic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, oleic acid, an elaidic acid, linolic acid, a linolenic acid, isostearic acid, etc. are mentioned with a fatty acid. Oleyl alcohol, a stearyl alcohol, lauryl alcohol, etc. are raised with butyl stearate, octyl stearate, amyl stearate, iso octyl stearate, a butyl millimeter state, an octyl millimeter state, butoxy ethyl stearate, butoxy diethyl stearate, 2-ethylhexyl stearate, 2-octyl dodecyl palmitate, 2-hexyl dodecyl palmitate, iso hexadecyl stearate, oleyl oleate, dodecyl stearate, tridecyl stearate, and alcohols at ester. Moreover, an alkylene oxide system, a glycerol system, a glycidol system, an alkylphenol ethyleneoxide adduct, A nonionic-surface-active-agent [ of \*\* ], annular amine, and ester amide, and quarternary ammonium salt A hydantoin derivative, heterocycles, a phosphonium, or sulfonium The cation system surfactant of \*\*, a carboxylic acid, a sulfonic acid, phosphoric acid, a sulfate machine, Amphoteric surface active agents, such as a sulfuric acid of the anionic surface active agent containing acidic groups, such as a phosphoric-ester machine, amino acid, aminosulfonic acid, and an amino alcohol or phosphoric esters, and an alkyl BEDAIN type, etc. can be used. These surfactants are indicated in detail by the "surfactant handbook" (Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd., Inc. issue). These



lubricant, an antistatic agent, etc. are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, and an oxide, may be contained in addition to a principal component. 30 or less % of the weight is desirable still more desirable, and these impure parts are 10 or less % of the weight.

[0039] These lubricant used by this invention and a surfactant have a separately different physical operation, and the kind, an amount, and the combined use ratio of the lubricant which produces a multiplication-effect should be defined the optimal according to the purpose. The addition of lubricant which raises the stability of an application by adjusting the amount of surfactants to a front face which oozes and controls \*\* in a soft-magnetism layer and a ferromagnetic layer using the fatty acid with which the melting points differ using the ester from which the boiling point to a front face which oozes and controls \*\*, the melting point, and polarity differ makes [ many ] by the interlayer, raising a lubricous effect etc. is considered, and it is not restricted only to the example shown here of course. Generally it is preferably chosen [ as a total amount of lubricant ] to the magnetic substance or soft-magnetism fine particles in 2 % of the weight - 25% of the weight of the range 0.1 % of the weight to 50% of the weight.

[0040] Moreover, all the additives used by this invention or its part may be added just before an application, when you may add, for example, it mixes with the magnetic substance before a kneading process at which process of magnetism and nonmagnetic paint manufacture, it adds at the kneading process by the magnetic substance, the binder, and the solvent, it adds at a distributed process and it adds after distribution. Moreover, after applying a ferromagnetic layer according to the purpose, there is simultaneous or a case where the purpose is serially attained by applying some or all of an additive by application. Moreover, after carrying out a calender depending on the purpose, lubricant can also be applied to a ferromagnetic layer front face after a slit end.

[0041] [Publication about a solvent] The organic solvent used by this invention by arbitrary ratios Acetone, A methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, a diisobutyl ketone, Ketones, such as a cyclohexanone, an isophorone, and a tetrahydrofuran Methanol, ethanol, propanol, a butanol, isobutyl alcohol, Alcohols, such as isopropyl alcohol and a methyl cyclohexanol, Methyl acetate, butyl acetate, an isobutyl acetate, an isopropyl acetate, an ethyl lactate, Ester, such as an acetic-acid glycol, the Glico-RUJIME chill ether, the glycol monoethyl ether, Glycol-ether systems, such as a dioxane, benzene, toluene, a xylene, Aromatic hydrocarbons, such as cresol and chlorobenzene, methylene chloride, Things, such as chlorinated hydrocarbons, such as ethylene chloride, a carbon tetrachloride, chloroform, an ethylene chlorohydrine, and dichlorobenzene, N.N-dimethylformamide, and a hexane, can be used. These organic solvents are not necessarily pure 100%, and

impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, an oxide, and moisture, may be contained in addition to a principal component. 30 or less % of the weight is desirable still more desirable, and these impure parts are 10 or less % of the weight. Although the kind of the organic solvent used by this invention may be the same in a ferromagnetic layer and a soft-magnetism layer, the thing with desirable using solvents with high surface tension (a cyclohexanone, dioxane, etc.) for a soft-magnetism layer, and raising the stability of an application the arithmetic mean value of the surface tension of the upper solvent composition is not [ a thing ] specifically less than the arithmetic mean value of lower layer solvent composition is important. In order to raise dispersibility, the one where polarity is strong to some extent is desirable, and it is desirable that 15 or more solvents are contained for a dielectric constant 50% of the weight or more among solvent composition. Moreover, as for a solubility parameter, it is desirable that it is 8-11.

[0042] [Publication about lamination] For the thickness composition of the magnetic-recording medium of this invention, a nonmagnetic base material is 10-80 micrometers preferably 2-100 micrometers. You may prepare the under coat for the improvement in adhesion between a nonmagnetic flexibility base material, a soft-magnetism layer, and a ferromagnetic layer. 0.01-2 micrometers of these undercoat thickness are 0.02-0.5 micrometers preferably. Although this application is a double-sided magnetic layer disk-like medium which usually comes to prepare a soft-magnetism layer and a ferromagnetic layer in base material both sides, you may prepare it only in one side. In this case, in order to take out effects, such as antistatic and a curl amendment, you may prepare a back-coat layer in an opposite side a ferromagnetic soft-magnetism layer and layer side. 0.1-4 micrometers of this thickness are 0.3-2.0 micrometers preferably. These undercoat and a back-coat layer can use a well-known thing.

[0043] Although the thickness of the ferromagnetic layer of the medium of this invention is optimized by the band of the amount of saturation magnetization of a head and head gap length who use, and a record signal, generally it is 0.01 micrometers or more 0.5 micrometers or less, and is 0.1 micrometers - 0.3 micrometers still more preferably 0.05 micrometers or more 0.4 micrometers or less preferably. You may dissociate more than two-layer [ which has magnetic properties which are different in a ferromagnetic layer ], and the composition about a well-known multistory magnetic layer can be applied.

[0044] 0.2 micrometers or more 5.0 micrometers or less of 0.5 micrometers or more 3.0 micrometers or less of thickness of the soft-magnetism layer which is a ground layer of the medium which becomes this invention are 1.0 micrometers or more 2.5 micrometers or less still more preferably preferably.

[Publication about a base material] The nonmagnetic base material used for this



invention can use well-known films, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, polyolefines, a cellulose triacetate, a polycarbonate, a polyamide, a polyimide, a polyamidoimide, a polysulfone, a polyaramide, an aromatic polyamide, and the poly BENZO oxazole. It is desirable to use high intensity base materials, such as polyethylenenaphthalate and a polyamide. Moreover, if needed, since the surface roughness of a magnetic field and a base side is changed, the laminating type base material as [ shown in JP,3-224127,A ] can also be used. You may perform corona discharge processing, plasma treatment, \*\*\*\*\* processing, heat treatment, dust-removing processing, etc. to these base materials beforehand. Moreover, it is also possible to apply aluminum or a glass substrate as a base material of this invention.

[0045] In order to attain the purpose of this invention, as for the longitudinal-plane-of-symmetry average surface roughness measured by the mirau method of TOPO-3D made from WYKO as a nonmagnetic base material, SRa needs to use preferably 20nm or less of 10nm or less of things 5nm or less still more preferably. As for these nonmagnetic base materials, it is desirable not only longitudinal-plane-of-symmetry average surface roughness is small, but that there is no big and rough salient of 0.5 micrometers or more. Moreover, a surface granularity configuration is freely controlled with the size and amount of a filler which are added by the base material if needed. As these fillers, organic impalpable powders, such as oxides, such as calcium, Si, and Ti, and acrylic besides a carbonate, are raised as an example.

[0046] Maximum height SRmax of a base material 1 micrometer or less and the ten-point average of roughness height SRz 0.5 micrometers or less and longitudinal-plane-of-symmetry mountain height are SRp. 0.5 micrometers or less and the longitudinal-plane-of-symmetry valley depth SRv 0.5 micrometers or less and rate SSr of longitudinal-plane-of-symmetry area 10% or more, 90% or less, and average wavelength Slambdaa 5 micrometers or more and 300 micrometers or less are desirable. desired electromagnetism -- since the transfer characteristic and endurance are acquired, the surface salient distribution of these base materials can be arbitrarily controlled by the filler, and the things with a size of 0.01 to 1 micrometer of each can be controlled in zero per two to the 2000 ranges 0.1mm

[0047] The rate of a thermal contraction for 2, and 100-degree-C 30 minutes of a base material is [ mm ] desirable 5-50kg /, and 3% or less, F-5 value of the nonmagnetic base material used for this invention is desirable, and it is [ it is still more desirable, the rate of a thermal contraction for 1.5% or less and 80 degree-C 30 minutes is desirable, and ] 0.5% or less still more preferably 1% or less. 100-2000kg/[mm ] 2 \*\* of breaking strength is [ 2 and an elastic modulus ] desirable mm 5-100kg /. Temperature expansion coefficients are 10-4 - 10-8/ \*\*, and are 10-5 - 10-6/degree C preferably. A humidity expansion coefficient is below 10-4/RH%,

and is below 10-5/RH% preferably. These heat characteristics, a size property, and a mechanical strength property come out mostly with less than 10% of difference to each [ within a field ] direction of a base material, and are desirable. [ of an equal thing ]

[0048] [Publication about a process] The process which manufactures the magnetic paint of the magnetic-recording medium of this invention consists of a kneading process, a distributed process, and a mixed process established if needed before and after these processes at least. Each process may divide into two or more stages, respectively. You may add all raw materials, such as the magnetic substance used for this invention, soft-magnetism fine particles, a binder, carbon black, an abrasive material, an antistatic agent, lubricant, and a solvent, in the middle of the beginning of which process. Moreover, each raw material may be divided at two or more processes, and you may add. For example, you may divide and supply polyurethane at the mixed process for the viscosity control after a kneading process, a distributed process, and distribution. In order to attain the purpose of this invention, the conventional well-known manufacturing technology can be used as some processes. It is desirable to use what has strong kneading force, such as an open kneader and continuation kneader, a pressurized kneader, and an extruder, at a kneading process. When using a kneader, kneading processing is carried out in the range of the 15 to 500 section to all the magnetic substance or the soft-magnetism fine particles, binders or its part (however, 30% of the weight or more of all binders are desirable), and the magnetic-substance 100 section. The detail of these kneading processings is indicated by Japanese Patent Application No. 62-264722 and Japanese Patent Application No. 62-236872. moreover, strong magnetic layer liquid and soft-magnetism \*\*\*\* are distributed -- making -- a glass bead -- \*\*\*\* -- although things are made, the zirconia beads which are the distributed media of high specific gravity, a titania bead, and a steel bead are suitable The particle size and the filling factor of these distribution media optimize, and are used. A disperser can use a well-known thing.

[0049] When applying the magnetic-recording medium of multistory composition by this invention, it is desirable to use the following methods. How to apply a ground layer in the first place first by the application of a magnetic paint by the gravure application generally used, a roll application, a blade application, the extrusion coater, etc., and apply the upper layer by the base material pressurization type extrusion coater by which the ground layer is indicated by JP,1-46186,B, JP,60-238179,A, and JP,2-265672,A in the inside of a wet state. How to apply a vertical layer almost simultaneous by one application head which builds in two application liquid dipping slits which are indicated [ second ] by JP,63-88080,A, JP,2-17971,A, and JP,2-265672,A. It is the method of applying a vertical layer almost simultaneous by the extrusion coater with a back up roll currently indicated

[ third ] by JP,2-174965,A. in addition, the electromagnetism of the magnetic-recording medium by condensation of a magnetic particle -- in order to prevent the fall of the transfer characteristic etc., it is desirable to give shear to the application liquid inside an application head by method which is indicated by JP,62-95174,A and JP,1-236968,A. Furthermore, it is necessary to satisfy the numerical range currently indicated by Japanese Patent Application No. 1-312659 about the viscosity of application liquid. After applying a ground layer for realizing composition of this application and making it dry, even if it is with the serial multistory application which prepares a ferromagnetic layer on it, of course, it does not matter but is a book. However, in order to lessen an application defect and to raise quality, such as a dropout, it is desirable to use the above-mentioned simultaneous multistory application.

[0050] Although a stacking tendency isotropic enough may be obtained also by non-orientation not using orientation equipment, it is desirable to use well-known random orientation equipment, such as to arrange a cobalt magnet by turns aslant and to impress an alternating current magnetic field by the solenoid. Isotropic orientation is possible also for considering as the two-dimensional random within a field, although it tends to become random [ the inside of a field, and a perpendicular direction / three dimensions ] generally in the case of a hexagonal ferrite. Moreover, isotropic magnetic properties can also be given to a circumferencial direction by considering as perpendicular orientation using well-known methods, such as a unlike-pole opposite magnet. Perpendicular orientation is desirable when performing especially high-density record. It is desirable to enable it to control the dryness position of a paint film by controlling the temperature of the dryness style, air capacity, and application speed, and, as for application speed, 60 degrees C or more can also perform predrying moderate before are desirable and going into a magnet zone, as for 20m a part for /-, and 1000m a part for /and the temperature of the dryness style.

[0051] Although processed as a calender processing roll with existing plus CHIKKURO-RU or the metal roll of thermal resistance, such as epoxy, a polyimide, a polyamide, and a polyimidoamide, when considering especially as a double-sided magnetic layer, processing by the metal roll comrade is desirable. 50 degrees C or more of processing temperature are 100 degrees C or more still more preferably preferably. 200 or more kg/cm of linear pressure force are 300 or more kg/cm still more preferably preferably.

[0052] [Publication about a physical property] The saturation magnetic flux density  $B_s$  of the ferromagnetic layer of the magnetic-recording medium which becomes this invention is less than [ more than 800G3000G ], when a hexagonal ferrite is used. Although coercive forces  $H_c$  and  $H_r$  are 1000 or more-Oe 5000 or less Oe, they are 1500 or more Oes and 3000 Oes or less preferably. The distribution of a

coercive force has the narrower desirable one, and, as for SFD and SFD<sub>r</sub>, 0.6 or less are desirable. In the case of two-dimensional random, a remanence ratio is 0.67 or less [ 0.55 or more ], and it is 0.8 or more preferably [ 0.58 or more, 0.64 or less, and when random three dimensions, 0.45 or more and 0.55 or less are preferably desirable, and / when 0.7 or more and an anti-magnetic field amendment are performed perpendicularly preferably / when it is perpendicular orientation / 0.6 or more / 0.7 or more ]. two-dimensional randomness -- as for an amount-of-preferred-orientation ratio, 0.8 or more are [ that it is random three dimensions ] desirable As for a vertical remanence ratio, and Br, Hc and Hr, in the case of two-dimensional random, it is desirable to consider as less than 0.1 to 0.5 times of field inboard.

[0053] Setting coefficient of friction to the head of the magnetic-recording medium of this invention in 95% of range from 40 degrees C from the temperature of -10 degrees C, and 0% of humidity, 0.5 or less, it is desirable, 0.3 or less and surface specific resistance are desirable, and 104-1012 ohms of magnetic sides, sq, and electrification grade are -500V. Shell +500V Less than is desirable. By \*\*\*\*\* within a field, preferably, 2 and breaking strength are [ mm ] desirable 100-2000kg /, and the elastic modulus of a ferromagnetic layer which is extended 0.5% and comes out 1 - 30 kg/cm<sup>2</sup>, The elastic modulus of a magnetic-recording medium is desirable at \*\*\*\*\* within a field, 2 and remains mileage are [ mm ] desirable 100-1500kg /, and the rate of a thermal contraction with a temperature [ all ] of 100 degrees C or less is 0.1% or less most preferably 0.5% or less still more preferably 1% or less 0.5% or less. Glass transition temperature of a ferromagnetic layer (the maximum point of the loss modulus of the dynamic viscoelasticity measurement measured by 110 Hz) 50 degrees C or more 120 degrees C or less are desirable, and it of a lower layer soft-magnetism layer has 0 degree C - desirable 100 degrees C. A loss modulus is  $1 \times 10^8$  -  $8 \times 10^9$  dyne/m<sup>2</sup>. It is desirable that it is in the range and, as for a loss tangent, it is desirable that it is 0.2 or less. If a loss tangent is too large, it will be easy to generate adhesion failure. As for these heat characteristics and mechanical characteristics, it is desirable in each [ within a field ] direction of a medium that it is almost equal within 10%. The remains solvent contained in a ferromagnetic layer is 100 mg/m<sup>2</sup> preferably. It is 10 mg/m<sup>2</sup> still more preferably hereafter. It is the following. A soft-magnetism lower layer and a ferromagnetic layer are desirable, and the voidage which an application layer has is below 20 capacity % still more preferably below 30 capacity %. It may be better to secure a certain value depending on the purpose, although the smaller one of voidage was desirable in order to achieve high power. For example, in the disk media than to which greater importance is attached to a repeat use, it is common for run endurance to have the desirable one where voidage is larger. Longitudinal-plane-of-symmetry surface roughness Ra measured by the mirau method of TOPO-3D of a ferromagnetic layer is RMS surface roughness RRMS preferably calculated by

evaluation by AFM 5nm or less 10nm or less although it was 3nm or less still more preferably. It is desirable that it is in the range of 2nm - 15nm. Maximum height SRmax of a ferromagnetic layer 0.5 micrometers or less and the ten-point average of roughness height SRz are 0.3 micrometers or less and the longitudinal-plane-of-symmetry mountain height SRp. 0.3 micrometers or less and the longitudinal-plane-of-symmetry valley depth SRv are 0.3 micrometers or less and the rate SSr of longitudinal-plane-of-symmetry area. 20% or more, 80% or less, and average wavelength Slambdaa 5 micrometers or more and 300 micrometers or less are desirable. As for the surface salient of a ferromagnetic layer, it is desirable to set up arbitrarily a thing with a size of 0.01 to 1 micrometer in zero piece to the 2000 ranges, and to optimize coefficient of friction. These are easily controllable by the shape of the particle size of the fine particles added in the control and the ferromagnetic layer of front-face nature by the filler of a base material, an amount, and roll surface type of calender processing etc.

[0054] As for curl, it is desirable to be referred to as less than  $\leq 3\text{mm}$ . When it has a soft-magnetism layer and a ferromagnetic layer by the magnetic-recording medium of this invention, according to the purpose, being presumed easily can change these physical properties in a soft-magnetism layer and a ferromagnetic layer. For example, it is making the elastic modulus of a soft-magnetism layer lower than a ferromagnetic layer, and improving the hit by the head of a magnetic-recording medium etc. at the same time it makes the elastic modulus of a ferromagnetic layer high and raises run endurance.

[0055]

[Example]

[Example 1]

<Production of paint> magnetism paint Y Barium-ferrite magnetism powder The 100 sections Pair Ba mole-ratio composition: Fe9.10, Co 0.20, Zn0.77 Hc2500Oe and specific-surface-area 50m<sup>2</sup>/g, sigmas 58 emu/g 30nm of \*\*\*\*, tabular ratio 3.5 Vinyl chloride copolymer (-SO<sub>3</sub> K content) The 12 sections MR110 (Nippon Zeon Co., Ltd. make)

Polyurethane (-SO<sub>3</sub> Na content) : UR8200 (Toyobo Co., Ltd. make) The three sections Phenylphosphonic acid The three sections Alpha alumina (0.2 micrometers of mean particle diameters): HIT55 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) The ten sections #50 (Asahi carbon company make) The five sections Butyl stearate The ten sections Butoxy ethyl stearate The five sections Iso hexadecyl stearate The three sections Stearin acid The two sections Methyl ethyl ketone The 125 sections Cyclohexanone 125 section soft-magnetism paint Z Granular magnetite powder Gamma-Fe 3O<sub>4</sub> The 80 sections Specific surface area by 0.035 micrometers of first [ an average of ] particle diameters, and the BET adsorption method 40m<sup>2</sup> / g Hc55Oe, pH 7, and TiO<sub>2</sub> 90 % of the weight or more of contents, The DBP oil

absorption of 27-38ml / 100g, Coupling agent aluminum  $\text{2O3}$  8 % of the weight KONDAKU tex SC-U (colon BIAN carbon company make) The 20 sections MR110 The 12 sections UR8200 The five sections Phenylphosphonic acid The three sections Butyl stearate The ten sections Butoxy ethyl stearate The five sections Iso hexadecyl stearate The two sections Stearin acid The three sections A methyl ethyl ketone/cyclohexanone (8/2 partially aromatic solvent) About each of the 250 section above-mentioned two paints, it is each component. After kneading with a kneader, it was made to be and to distribute with a sand mill. The poly isocyanate was added to the application liquid of a soft-magnetism layer, the ten sections were added to the obtained distributed liquid at the application liquid of the ten sections and a ferromagnetic layer, the butyl-acetate 40 section was further added to each, it filtered using the filter which has a 1-micrometer average aperture, and the object for soft-magnetism layer formation and the application liquid for ferromagnetic layer formation were prepared, respectively.

[0056] Ferromagnetic layer thickness should be further set to 0.2 micrometers the obtained soft-magnetism layer application liquid on it just behind it so that the thickness after dryness is set to 1.5 micrometers. While the simultaneous multistory application was performed by 62 micrometers in thickness on the polyethylene terephthalate base material whose centerline surface roughness is 0.01 micrometers and both layers were still in the damp or wet condition, after passing the gap of the unlike-pole opposite magnet of 6000G, the dryness zone (40 degrees C, 80 degrees C, and 100 degrees C) was passed, and perpendicular orientation processing was performed. The cartridge [ finishing / process in the temperature of 90 degrees C, and linear pressure 300 kg/cm in seven steps of calenders after dryness, pierce to 3.7 inch, and / after surface polish processing \*\*\*\*\* and a liner / installation inside ] of 3.7 inches (it put into zip-disk cartridge made from U.S. Iomega, the predetermined mechanism element was added, and the 3.7 inch floppy disk was obtained.)

[0057] Hc of Ba ferrite ferromagnetism layer of the obtained sample -- 2650 -- Oe (s) and Bs were 1300G Hc of a soft-magnetism layer -- 45 -- Oe(s) and Bs were 2000G

[Example 2] Thickness of Ba ferrite ferromagnetism layer was set to 0.5 micrometers in the example 1.

[Example 3] In the example 1, the floppy disk was obtained on the same conditions as an example 1 except having used 3000G's as a unlike-pole opposite magnet.

[Example 4] In the example 1, it replaced with the granular magnetite of a soft-magnetism paint, and Hc used the granular magnetite powder of 210Oe(s).

[Example 5] In the example 1, MR110 of a soft-magnetism paint was made into the 16 sections, and the seven sections and the poly isocyanate were made into the 13 sections for UR8200.

[Example 1 of comparison] Thickness of Ba ferrite ferromagnetism layer was set to 0.7 micrometers in the example 1.

[Example 2 of comparison] In the example 1, the floppy disk was obtained on the same conditions as an example 1 except having used the unlike-pole opposite magnet of 2000G, and the solenoid magnet of 3000G.

[Example 3 of comparison] In the example 1, it replaced with the granular magnetite of a soft-magnetism paint, and Hc used the granular magnetite powder of 270Oe(s).

[Example 4 of comparison] In the example 1, MR110 of a soft-magnetism paint was made into the 18 sections, and the eight sections and the poly isocyanate were made into the 15 sections for UR8200.

[Example 5 of comparison] In the example 1, it replaced with the granular magnetite powder which is the soft-magnetism fine particles of a soft-magnetism layer, and considered as the titanium oxide (0.35 micrometers of mean particle diameters) of nonmagnetic fine particles.

[0058] [Contrast of an example and the example of comparison] The evaluation result of each sample is shown in Table 1.

[0059]

[Table 1]

表 1

	強磁性層	軟磁性層		光沢度差 (%)	出力 (%)	モジュレーション (%)
	厚み(μ)	Hc(Oe)	Bs(G)			
実施例 1	0.2	45	2000	2	100	4
実施例 2	0.5	45	2000	3	98	5
実施例 3	0.2	45	2000	5	97	9
実施例 4	0.2	190	2000	2	96	6
実施例 5	0.2	45	1500	2	97	5
比較例 1	0.7	45	2000	3	65	6
比較例 2	0.2	45	2000	8	81	20
比較例 3	0.2	250	2000	2	73	6
比較例 4	0.2	45	1300	2	75	5
比較例 5	0.2	—	—	2	53	5

[0060] it turns out that the property in high-density record boils the disk-like medium of this invention markedly compared with the conventional disk-like



medium, and it excels

[Publication about a measuring method] Each sample of a floppy disk was measured by the following evaluation method.

Measurement of a reproduction output: After recording measurement of a reproduction output by record wavelength 60KFCI in \*\* for metal in gap heads of 0.3 micrometers of gap lengths, and a position with a radius of 24.6mm using the disk testing device by the international electronic industry company (the old Tokyo engineering), and SK606B type evaluation equipment, it measured the reproduction output of a head amplification machine with the Textronix oscilloscope 7633 type. The reproduction output set the output of an example -1 to 100, and showed it by the relative value.

[0061] Modulation: Maximum VMAX and the minimum value VMIN The formula of  $\{(VMAX - VMIN) / (VMAX + VMIN)\} \times 100(\%)$  was substituted and asked. [ in / 1 round of a reproduction wave / using the same conditions as measurement of a reproduction output, and equipment ]

Magnetic properties (it measured by Hm10KOe using Hc, Br/Bm, SFD, and the Hr (90 degrees):oscillating sample type fluxmeter (\*\*\*\* industrial company make).)

[0062] Ferromagnetic layer thickness: The intercept sample of a layer cross section was created and it asked from the cross-section photograph which photoed the picture by the scanning electron microscope (the Hitachi make, S-700 type).

Glossiness difference: Using the digital glossmeter (GK[ by the SUGA testing-machine company ]-45D type), the measurement direction was changed every 45 degrees as mentioned above, it measured from eight directions, and the difference of maximum and the minimum value was searched for.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The disk-like magnetic-recording medium characterized by for the thickness of this ferromagnetic layer being 0.5 micrometers or less, and the measurement direction dependency of the glossiness in the places where this ferromagnetic layer is arbitrary being less than 5% in the disk-like magnetic-recording medium which prepared the soft-magnetism layer and the ferromagnetic layer which comes to distribute a ferromagnetic hexagonal-ferrite impalpable powder in a binder on the nonmagnetic base material at this order.

[Claim 2] The aforementioned ferromagnetic layer is a disk-like magnetic-recording medium according to claim 1 which is carrying out orientation perpendicularly magnetically.

[Claim 3] For 200 or less Oes and Bs (saturation magnetic flux density), Hc (coercive force) is [ the aforementioned soft-magnetism layer ] the disk-like magnetic-recording medium according to claim 1 or 2 it is [ medium ] more than 1500G.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-3643

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 1 1 B 5/70

G 1 1 B 5/70

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平8-151365

(22)出願日 平成8年(1996)6月12日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中三川 順一

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 斉藤 真二

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 山崎 信夫

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ディスク状磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 電磁変換特性、特に高密度記録特性が格段に改良されたディスク状磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に軟磁性層と強磁性六方晶フェライト微粉末を結合剤中に分散してなる強磁性層をこの順に設けたディスク状磁気記録媒体において、該強磁性層の厚みが0.5 $\mu$ m以下であり、かつ該強磁性層の任意の場所における光沢度の測定方向依存性が5%以内であることを特徴とするディスク状磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非磁性支持体上に軟磁性層と強磁性六方晶フェライト微粉末を結合剤中に分散してなる強磁性層をこの順に設けたディスク状磁気記録媒体において、該強磁性層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ該強磁性層の任意の場所における光沢度の測定方向依存性が5%以内であることを特徴とするディスク状磁気記録媒体。

【請求項2】前記強磁性層は垂直方向に磁氣的に配向している請求項1記載のディスク状磁気記録媒体。

【請求項3】前記軟磁性層は $H_c$ （抗磁力）が2000e以下、 $B_s$ （飽和磁束密度）が1500G以上である請求項1または2記載のディスク状磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は強磁性層と軟磁性層を有し、最上層に六方晶フェライト微粉末を含む高密度記録用のディスク状磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】磁気ディスクの分野において、 $\text{Co}$ 変性酸化鉄を用いた2MBのMF-2HDフロッピーディスクがパーソナルコンピュータに標準搭載されようになった。しかし扱うデータ容量が急激に増加している今日において、その容量は十分とは言えなくなり、フロッピーディスクの大容量化が望まれていた。

【0003】従来、磁気記録媒体には酸化鉄、 $\text{Co}$ 変性酸化鉄、 $\text{CrO}_2$ 、強磁性金属粉末、六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。この中でも強磁性金属微粉末と六方晶系フェライト微粉末は高密度記録特性に優れていることが知られている。高密度記録特性に優れる強磁性金属微粉末を用いた大容量ディスクとしては10MBのMF-2TD、21MBのMF-2SDまたは六方晶フェライトを用いた大容量ディスクとしては4MBのMF-2ED、21MBフロブティカルなどがあるが、容量、性能的に十分とは言えなかった。このような状況に対し、高密度記録特性を向上させる試みが多くなされている。

【0004】高密度記録特性に優れる磁性体として特開昭61-217936号報、特開昭61-273735号報には六方晶フェライト磁性体が提案されている。六方晶フェライト磁性体は、その粒子サイズが小さいこと、形状が平板状でしかもその板面に垂直な方向に磁化容易軸があること等から高密度記録用の磁気記録媒体に用いる磁性体として有望視されている。

【0005】そして、六方晶フェライト磁性体を面内垂直方向に配向させることで、さらに自己減磁を小さくすることが特開平4-123312号報、特開昭62-208415号報に、さらには磁性層を二層以上設け、上層に垂直配向した六方晶フェライトを用いた例が特開昭60-212817号報、特開平1-251427号

報、特開平1-251424号報、特開平1-251426号報、特開昭59-129935号報、特開昭64-79930号報、特開昭64-55732号報、特開昭59-77628号報などで開示されている。しかし、未だ十分な特性を得るに至っていない。

【0006】このような問題に対し下地層として抗磁力が低く、透磁率の高い軟磁性の金属薄膜、または粒子塗布膜を形成し、その上に六方晶フェライトを含む塗布層を設ける試みが特開昭56-98718号報、特開昭59-94231号報、特開昭59-167843号報、特開昭62-180522号報に示されている。しかし今日要求される高密度記録に対しては既に十分な特性とは言えなくなっている。

【0007】一方、最近になり薄層磁性層と機能性非磁性層からなるディスク状磁気記録媒体が開発され、100MBクラスのプロッピーディスクが登場している。これらの特徴を示すものとして、特開平5-109061には $H_c$ が14000e以上で厚さ $0.5\mu\text{m}$ 以下の磁性層と導電性粒子を含む非磁性層を有する構成が、特開平5-290354には磁性層厚が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、磁性層厚の厚み変動を $\pm 15\%$ 以内とし、表面電気抵抗を規定した構成が提案されている。

【0008】しかしながら、急速なディスク状磁気記録媒体の高密度化にともない、このような技術をもってしても満足な特性を得ることが難しくなってきた。近年、提案されてきた垂直磁気記録媒体として、下層に軟磁性層（ $H_c$ のきわめて低い磁気ヘッドに最適な磁性体を使用した磁性層）を設けその上に垂直磁化膜を設けることにより磁力線の流路を最適なものとした高密度記録用磁気記録媒体が知られている。

【0009】これまでの該垂直磁気記録媒体は、テープ状媒体が主体で余り磁気ディスクに重きをおいた開発は、行われていないのが現状である。軟磁性層と強磁性層の重層構成におけるディスク状磁気記録媒体においては、磁氣的な配向度を測定することが困難であるという問題がある。即ち、ディスク状磁気記録媒体における高密度化を改善するため磁氣的な配向度を簡明な手段で測定でき、ひいては高密度化に寄与する該配向度を制御する手段が望まれていた。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電磁変換特性、特に高密度記録特性が格段に改良されたディスク状磁気記録媒体を提供することを目的としている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは電磁変換特性が良好なディスク状磁気記録媒体を得るために鋭意検討した結果、以下のような媒体とすることで、本発明の目的である優れた高密度記録特性が得られることを見だし、本発明に至ったものである。すなわち、非磁性支持体上に軟磁性層と強磁性六方晶フェライト微粉末を結

合剤中に分散してなる強磁性層をこの順に設けたディスク状磁気記録媒体において、該強磁性層の厚みが0.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ該強磁性層の任意の場所における光沢度の測定方向依存性が5%以内であることを特徴とするディスク状磁気記録媒体により達成される。

【0012】そして前記強磁性層は垂直方向に磁氣的に配向されていると一層本発明の目的を有効に達成することができる。本発明の磁気記録媒体における軟磁性層はHc（抗磁力）が2000e以下、好ましくは0.1以上1000e以下、Bs（飽和磁束密度）は1500G以上で、好ましくは2000G以上5000G以下である。Hcが上記値より大きいと下地層に記録磁化が残留し磁性層内で磁化の位相ずれが発生し好ましくない。Bsが上記値より小さいと下地層を通る磁束が低下し好ましくない。なおここでのHcは長手および垂直方向での高い方の値を用いる。

【0013】また、本発明における光沢度の測定方向依存性（以下、「光沢度差」ともいう）は、強磁性層の任意の場所において5%以内であるが、該光沢度差はデジタル光沢計（スガ試験機社製GK-45D型）を用いて、ディスク半径の1/2の径の円周上等間隔に8ヶ所で、測定方向を45度毎に変化させ8方向から測定し、最大値と最小値の差から求められる下記式のものを指標として、この値が5%以内であれば、強磁性層の任意の場所の2点の光沢度の差が5%以内になると考えて差し支えない。

【0014】光沢度差(%) = 最大値 - 最小値  
本発明における光沢度差は、好ましくは0~5%の範囲である。

〔構成要件と効果の関係〕本発明がかかる効果をもたらす理由は定かではないが、次のように考えられる。

【0015】短波長記録になると信号の記録深さが浅くなる。強磁性層の下地層として軟磁性層を設けることで、下地層がない場合に強磁性層下部に発生する磁極を短絡させ、反磁界を低減させることができる。このような下地層の効果を発揮させるためには上層厚みを記録波長に合わせて薄くする必要がある。また、短波長記録で記録深さが浅い時は表面粗さによる分離損失が大きな影響を及ぼし、表面粗さが大きい場合はヘッドと媒体の距離が大きくなり同様に下地層の効果がなくなるものと思われる。

【0016】一方ディスク状磁気記録媒体ではディスク一周に渡って一定の出力を得ることが必要であり、配向度比を0.85以上とすることにより達成されることが特開平5-109061号等に示されている。しかしながら最近の高密度記録では配向度比が0.85以上でも一定の出力が得られない場合がある。その原因としては定かではないが表面粗さが円周方向に均一でないこと等が考えられる。特に本発明の場合は表面粗さが軟磁性層の効果に影響を及ぼす。

【0017】光沢度は本来表面粗さの指標であるが、反射光量を測定するため磁性体粒子の配向方向や凝集の影響を受けると推定される。光沢度を任意の場所で測定方向に依らず一定にすることで表面粗さが均一になるだけでなく磁性体粒子の配向や凝集の度合いが均一になり磁気特性も均一になるため、ディスク一周に渡って一定な出力が得られるようになると考えられる。

【0018】六方晶フェライトは板状であるため強磁性層厚みが薄い場合は配向にかかわらず面内垂直方向に容易軸を向ける傾向がある。強磁性層の配向方向は長手方向、無配向、ランダム配向いずれでも本願の目的は達成されるが、特に垂直方向に配向することで本願の目的とする効果が顕著になり好ましい。本発明の磁気記録媒体を得るためには、特に前記光沢度の測定方向依存性を5%以内にするための方法としては種々の方法があるが特に下記の方法が有効である。

【0019】例えば、① 強磁性層が薄膜であっても平滑な塗布面が得られる後述の同時重層塗布方式等の塗布方法を採用すること、② 磁性塗布液の製造に際し高負荷の分散法を採用すること、③ 3000G以上の異極対抗コバルト磁石を用い、磁性層の磁気配向を磁性層の垂直方向に配向させると共に塗布乾燥に際し塗布速度、乾燥風温度、乾燥風量を調整し磁石ゾーン内で塗膜を乾燥させること、④ 上記①や②に最適な強磁性六方晶フェライト微粉末、軟磁性層に使用する粉体の形状・サイズ等を調整すること、⑤ 強磁性層及び軟磁性層に使用される結合剤を選定すること、⑥ 分散剤を利用して強磁性六方晶フェライトの分散性を高めること等が挙げられる。

【0020】上記方法は、下記において詳述される。

〔六方晶フェライト微粉末に関する記載〕本発明の強磁性層に含まれる六方晶フェライト微粉末としては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0021】粒子サイズは六角板径で10~200nm、

好ましくは20~100nmである。磁気抵抗ヘッドで再生する場合は、低ノイズにする必要があり、板径は40nm以下が好ましいが、10nm以下では熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。200nm以上ではノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比(板径/板厚)は1~15が望ましい。好ましくは2~7である。板状比が小さいと強磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10~200m<sup>2</sup>/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。結晶子サイズは50~450Å、好ましくは100~350Åである。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma$ /平均サイズ=0.1~2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。磁性体で測定される抗磁力Hcは5000e~50000e程度まで作成できる。

【0022】Hcは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。通常8000eから40000e程度であるが、好ましくは15000e以上、35000e以下である。ヘッドの飽和磁化が1.4テスラを越える場合は、20000e以上にすることが好ましい。Hcは粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 $\sigma_s$ は40emu/g~80emu/gである。 $\sigma_s$ は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。 $\sigma_s$ 改良のためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、結合剤に合った物質で処理することも行われている。表面処理剤は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して0.1~10重量%である。磁性体のPHも分散に重要である。通常4~12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6~10程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、結合剤により最適値があるが通常0.01~2.0重量%が選ばれる。六方フェライトの製法としてはガラス結晶化法・共沈法・水熱反応法等があるが、本発明は製法を選

ばない。

【0023】〔軟磁性層に関する記載〕本発明の軟磁性層に使用する軟磁性粉体としては、Fe粉、Ni粉、Co粉、マグネタイト粉、バーマロイ粉、セグダスト粉、Mn-Znフェライト粉、Ni-Znフェライト粉、Cu-Znフェライト粉などが挙げられる。これらの粉体は針状、粒状、板状、いずれでもかまわないが、Hcを小さくするためには粒状が好ましい。これらの軟磁性粉体には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。

【0024】これらの軟磁性粉体の比表面積を $S_{BET}$ で表せば10~100m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは40~70m<sup>2</sup>/gである。10m<sup>2</sup>/g以下および100m<sup>2</sup>/g以上では良好な表面性得にくく好ましくない。平均粒子径は0.01μm以上、1μm以下、かさ密度は0.4以上、1.5以下、吸着水分は0.1%以上、2%以下、DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、pHは3以上10以下が好ましい。これらの粉体の表面はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOで表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>であるが、更に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>である。これらは組み合わせて使用しても良い。

【0025】軟磁性層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げること、光透過率を小さくできるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。

【0026】また軟磁性層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記載されているようなものが使用できる。

【0027】軟磁性層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する強磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては強磁性層に関する公知技術が適用できる。

7

〔結合剤に関する記載〕本発明の軟磁性層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は強磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては強磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0028】本発明の強磁性層に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1000 \sim 200000$ 、好ましくは $10000 \sim 100000$ 、重合度が約 $50 \sim 1000$ 程度のものがある。

【0029】このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0030】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $\text{COO}$ 、 $\text{M}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $\text{OH}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{N}^+\text{R}_3$  (Rは炭化水素基)、エポキシ基、 $\text{SH}$ 、 $\text{CN}$ 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応

8

で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}\text{ml/g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}\text{ml/g}$ である。

【0031】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンブレンスP-150、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。

【0032】本発明の軟磁性層、強磁性層に用いられる結合剤は軟磁性粉体または六方晶フェライト微粉末に対し、 $5 \sim 50$ 重量%の範囲、好ましくは $10 \sim 30$ 重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は $5 \sim 30$ 重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は $2 \sim 20$ 重量%、ポリイソシアネートは $2 \sim 20$ 重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は $0.05 \sim 10\text{Kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10\text{Kg/cm}^2$ が好ましい。

【0033】本発明の磁気記録媒体は二層以上からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、強磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ軟磁性層、強磁性層とて変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、強磁性層表面の擦傷を減らすためには強磁性層の結合剤量を増量することが有効

であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、軟磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0034】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とももちいることができる。

【0035】〔カーボンブラック、研磨剤に関する記載〕本発明の軟磁性層、強磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、粒子径は5nm~300nm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCANXC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロニアンカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製、ケッチェンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は各磁性層の磁性体に対する量の0.1~30重量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上

などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは強磁性層、軟磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

10 【0036】本発明の強磁性層に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素チタン、カーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30m<sup>2</sup>/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT20、HIT-30、HIT-55、HIT60、HIT70、HIT80、HIT100、レイノルズ社製、ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製、WA10000、上村工業社製、UB20、日本化学工業社製、G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製、TF100、TF140、イビデン社製、ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製、B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じて軟磁性層に添加することもできる。軟磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら強磁性層、軟磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

40 【0037】〔添加剤に関する説明〕本発明の強磁性層と軟磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイ

ル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0038】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベグイ型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、

「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ず

しも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0039】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。軟磁性層、強磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または軟磁性粉体に対し、0.1重量%~50重量%、好ましくは2重量%~25重量%の範囲で選択される。

【0040】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて強磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、強磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0041】〔溶剤に関する記載〕本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。本発明で用いる有機溶媒は強磁性層と軟磁性層でその種類



は同じでも構わないが、軟磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげることが好ましい、具体的には上層溶剤組成の表面張力の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50重量%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0042】〔層構成に関する記載〕本発明の磁気記録媒体の厚み構成は非磁性支持体が2~100 $\mu$ m、好ましくは10~80 $\mu$ m、非磁性可撓性支持体と軟磁性層また強磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは0.01~2 $\mu$ m、好ましくは0.02~0.5 $\mu$ mである。本願は通常支持体両面に軟磁性層と強磁性層を設けてなる両面磁性層ディスク状媒体であるが、片面のみに設けてもかまわない。この場合、帯電防止やカール補正などの効果を出すために軟磁性層、強磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~4 $\mu$ m、好ましくは0.3~2.0 $\mu$ mである。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0043】本発明の媒体の強磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.01 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下であり、好ましくは0.05 $\mu$ m以上0.4 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.1 $\mu$ m~0.3 $\mu$ mである。強磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0044】本発明になる媒体の下地層である軟磁性層の厚みは0.2 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m以下、好ましくは0.5 $\mu$ m以上3.0 $\mu$ m以下、さらに好ましくは1.0 $\mu$ m以上2.5 $\mu$ m以下である。

〔支持体に関する記載〕本発明に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリアラミド、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。また本発明の支持体としてアルミまたはガラス基板を適用することも可能である。

【0045】本発明の目的を達成するには、非磁性支持

体としてWYKO社製TOPO-3Dのmiraufで測定した中心面平均表面粗さはS<sub>Ra</sub>は20nm以下、好ましくは10nm以下、さらに好ましくは5nm以下のものを使用する必要がある。これらの非磁性支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、0.5 $\mu$ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。

【0046】支持体の最大高さS<sub>Rmax</sub>は1 $\mu$ m以下、十点平均粗さS<sub>Rz</sub>は0.5 $\mu$ m以下、中心面山高さはS<sub>Rp</sub>は0.5 $\mu$ m以下、中心面谷深さS<sub>Rv</sub>は0.5 $\mu$ m以下、中心面面積率S<sub>Sr</sub>は10%以上、90%以下、平均波長S<sub>la</sub>は5 $\mu$ m以上、300 $\mu$ m以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01 $\mu$ mから1 $\mu$ mの大きさのもの各々を0.1 $\mu$ mあたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0047】本発明に用いられる非磁性支持体のF-5値は好ましくは5~50Kg/mm<sup>2</sup>、また、支持体の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は5~100Kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100~2000Kg/mm<sup>2</sup>、が好ましい。温度膨張係数は10<sup>-4</sup>~10<sup>-8</sup>/℃であり、好ましくは10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>/℃である。湿度膨張係数は10<sup>-4</sup>/RH%以下であり、好ましくは10<sup>-5</sup>/RH%以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0048】〔製法に関する記載〕本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、軟磁性粉体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または軟磁性粉体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の

30重量%以上が好ましい) および磁性体100部に  
対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混  
練処理の詳細については特願昭62-264722、特  
願昭62-236872に記載されている。また、強磁  
性層液および軟磁性層液を分散させるにはガラスビーズ  
を用いることができるが、高比重の分散メディアであるジ  
ルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好  
適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化  
して用いられる。分散機は公知のものを使用することが  
できる。

【0049】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布す  
る場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第  
一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗  
布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗  
布装置等により、まず下地層を塗布し、下地層がウェッ  
ト状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-2  
38179、特開平2-265672に開示されている  
支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を  
塗布する方法。第二に特開昭63-88080、特開平  
2-17971、特開平2-265672に開示されて  
いるような塗布液流通スリットを二つ内蔵する一つの塗  
布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三  
に特開平2-174965に開示されているバックアッ  
プロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層  
をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝  
集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止す  
るため、特開昭62-95174や特開平1-2369  
68に開示されているような方法により塗布ヘッド内部  
の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、  
塗布液の粘度については、特願平1-312659に開  
示されている数値範囲を満足する必要がある。本願の構  
成を実現するには下地層を塗布し乾燥させたのち、その  
上に強磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろん  
かまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただ  
し、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を  
向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いること  
が好ましい。

【0050】配向装置を用いず無配向でも十分に等方的  
な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜め  
に交互に配置する、ソレノイドで交流磁場を印加するな  
ど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等  
方的な配向とは六方晶フェライトの場合は一般的に面内  
および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内  
2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向  
磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周  
方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に  
高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。乾燥風の  
温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置  
を制御できるようにすることが好ましく、塗布速度は2  
0m/分~1000m/分、乾燥風の温度は60℃以上

が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥  
を行なうこともできる。

【0051】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリ  
イミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあ  
るプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、  
特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理する  
ことが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、  
さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好まし  
くは200Kg/cm以上、さらに好ましくは300Kg  
g/cm以上である。

【0052】〔物理特性に関する記載〕本発明になる磁  
気記録媒体の強磁性層の飽和磁束密度 $B_s$ は、六方晶フ  
ェライトを用いた場合は800G以上3000G以下で  
ある。抗磁力 $H_c$ および $H_r$ は1000Oe以上500  
00Oe以下であるが、好ましくは1500Oe以上、3  
000Oe以下である。抗磁力の分布は狭い方が好まし  
く、SFDおよびSFD $r$ は0.6以下が好ましい。角  
形比は2次元ランダムの場合は0.55以上0.67以  
下で、好ましくは0.58以上、0.64以下、3次元  
ランダムの場合は0.45以上、0.55以下が好まし  
く、垂直配向の場合は垂直方向に0.6以上好ましくは  
0.7以上、反磁界補正を行った場合は0.7以上好ま  
しくは0.8以上である。2次元ランダム、3次元ラン  
ダムとも配向度比は0.8以上が好ましい。2次元ラン  
ダムの場合、垂直方向の角形比、 $B_r$ 、 $H_c$ および $H_r$   
は面内方向の0.1~0.5倍以内とすることが好まし  
い。

【0053】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩  
擦係数は温度-10℃から40℃、湿度0%から95%  
の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表  
面固有抵抗は好ましくは磁性面104~1012オーム  
/sq、帯電位は-500V から+500V 以内が好まし  
い。強磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で  
好ましくは100~2000kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は好ま  
しくは1~30Kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率は  
面内各方向で好ましくは100~1500Kg/m  
m<sup>2</sup>、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以  
下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、  
さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは  
0.1%以下である。強磁性層のガラス転移温度(11  
0Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)  
は50℃以上120℃以下が好ましく、下層軟磁性層の  
それは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は1×1  
08~8×109dyne/m<sup>2</sup>の範囲にあることが好  
ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。  
損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これ  
らの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内  
でほぼ等しいことが好ましい。強磁性層中に含まれる残  
留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好まし  
くは10mg/m<sup>2</sup>以下である。塗布層が有する空隙率は軟磁

17

性下層、強磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。強磁性層のTPO-3Dのmirau法で測定した中心面表面粗さRaは10nm以下、好ましくは5nm以下、さらに好ましくは3nm以下であるが、AFMによる評価で求めたRMS表面粗さRRMSは2nm~15nmの範囲にあることが好ましい。強磁性層の最大高さSRmaxは0.5μm以下、十点平均粗さSRzは0.3μm以下、中心面山高さSRpは0.3μm以下、中心面谷深さSRvは0.3μm以下、中心面面積率SSrは20%以上、80%以下、平均波長Sλaは5μm以上、300μm以下が好ましい。強磁性層の表面突起は0.01μmから1μm\*

#### <塗料の作製>

##### 磁性塗料 Y

バリウムフェライト磁性粉	100部
対Baモル比組成: Fe 9.10、Co 0.20、Zn 0.77	
Hc 25000e、比表面積 50m <sup>2</sup> /g、σs 58emu/g	
板径30nm、板状比3.5	
塩化ビニル共重合体(−SO <sub>3</sub> K含有)	12部
MR110(日本ゼオン社製)	
ポリウレタン(−SO <sub>3</sub> Na含有): UR8200(東洋紡社製)	3部
フェニルホスホン酸	3部
α-アルミナ(平均粒径0.2μm): HIT55(住友化学社製)	10部
#50(旭カーボン社製)	5部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	3部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサノン	125部

##### 軟磁性塗料 Z

粒状マグネタイト粉 γ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80部
平均一次粒子径0.035μm、BET法による比表面積 40m <sup>2</sup> /g	
Hc 550e、pH 7、TiO <sub>2</sub> 含有量90重量%以上、	
DBP吸油量27~38ml/100g、	
表面処理剤Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8重量%	
コンダクテックスSC-U(コロンビアンカーボン社製)	20部
MR110	12部
UR8200	5部
フェニルホスホン酸	3部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	2部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン(8/2混合溶剤)	250部

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分をニーダで※50※混練したのち、サンドミルをもちいて分散させた。得ら

18

\*の大きさのものを0個から2000個の範囲で任意に設定し、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや強磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。

【0054】カールは±3mm以内とすることが好ましい。本発明の磁気記録媒体で軟磁性層と強磁性層を有する場合、目的に応じ軟磁性層と強磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、強磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に軟磁性層の弾性率を強磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0055】

【実施例】

【実施例1】

れた分散液にポリイソシアネートを軟磁性層の塗布液には10部、強磁性層の塗布液には10部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、軟磁性層形成用および強磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0056】得られた軟磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが1.5 $\mu$ mになるようにさらにその直後にその上に強磁性層の厚さが0.2 $\mu$ mになるように、厚さ62 $\mu$ mで中心線表面粗さが0.01 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿润状態にあるうちに6000Gの異極対向磁石の間隙を通過させた後、40℃と80℃と100℃の乾燥ゾーンを通過させて垂直配向処理を行った。乾燥後7段のカレンダで温度90℃、線圧300Kg/cmにて処理を行い、3.7時に打ち抜き表面研磨処理した後、ライナーが内側に設置済の3.7時のカートリッジ（米Iomega社製zip-diskカートリッジ）に入れ、所定の機構部品を付加し、3.7時フロッピーディスクを得た。

【0057】得られたサンプルのBaフェライト強磁性層のHcは2650Oe、Bsは1300Gであった。軟磁性層のHcは450e、Bsは2000Gであった。

〔実施例2〕実施例1においてBaフェライト強磁性層の厚みを0.5 $\mu$ mとした。

〔実施例3〕実施例1において、異極対向磁石として3\*

\*000Gの使用した以外は、実施例1と同一の条件でフロッピーディスクを得た。

〔実施例4〕実施例1において、軟磁性塗料の粒状マグネタイトに代えてHcが2100eの粒状マグネタイト粉を用いた。

〔実施例5〕実施例1において軟磁性塗料のMR110を16部、UR8200を7部、ポリイソシアネートを13部とした。

〔比較例1〕実施例1においてBaフェライト強磁性層の厚みを0.7 $\mu$ mとした。

〔比較例2〕実施例1において、2000Gの異極対向磁石と3000Gのソレノイド磁石を用いた以外は、実施例1と同一の条件でフロッピーディスクを得た。

〔比較例3〕実施例1において、軟磁性塗料の粒状マグネタイトに代えてHcが2700eの粒状マグネタイト粉を用いた。

〔比較例4〕実施例1において軟磁性塗料のMR110を18部、UR8200を8部、ポリイソシアネートを15部とした。

〔比較例5〕実施例1において、軟磁性層の軟磁性粉体である粒状マグネタイト粉に代えて非磁性粉体の酸化チタン（平均粒径0.35 $\mu$ m）とした。

【0058】〔実施例と比較例の対比〕各試料の評価結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	強磁性層	軟磁性層		光沢度差 (%)	出力 (%)	シミュレーション (%)
	厚み( $\mu$ )	Hc(Oe)	Bs(G)			
実施例1	0.2	45	2000	2	100	4
実施例2	0.5	45	2000	3	98	5
実施例3	0.2	45	2000	5	97	9
実施例4	0.2	190	2000	2	96	6
実施例5	0.2	45	1500	2	97	5
比較例1	0.7	45	2000	3	65	6
比較例2	0.2	45	2000	8	81	20
比較例3	0.2	250	2000	2	73	6
比較例4	0.2	45	1300	2	75	6
比較例5	0.2	—	—	2	53	5

【0060】本発明のディスク状媒体は、従来のディスク状媒体に比べ高密度記録での特性が格段に優れている※50

（測定法に関する記載）フロッピーディスクの各試料

## 21

は、下記の評価方法で測定した。

再生出力の測定：再生出力の測定は、国際電子工業社（旧東京エンジニアリング）製のディスク試験装置とSK606B型評価装置を用いギャップ長0.3μmのメタルインギャップヘッド用い、半径24.6mmの位置において記録波長60KFCIで記録した後ヘッド増幅機の再生出力をテクトロニクス社製オシロスコープ7633型で測定した。再生出力は実施例-1の出力を100として相対値で示した。

【0061】モジュレーション：再生出力の測定と同様の条件、装置を使用し再生波形の1周における最大値V<sub>MAX</sub>、最小値V<sub>MIN</sub>を{(V<sub>MAX</sub> - V<sub>MIN</sub>) / (V<sub>MAX</sub>

## 22

+ V<sub>MIN</sub>) } × 100 (%) の式に代入して求めた。

磁気特性(H<sub>c</sub>、Br/B<sub>m</sub>、SFD、H<sub>r</sub>(90°)：振動試料型磁束計(東英工業社製)を用い、H<sub>m</sub>10kOeで測定した。

【0062】強磁性層の厚さ：層断面の切片試料を作成して、走査型電子顕微鏡(日立製作所製、S-700型)による画像を撮影した断面写真から求めた。

光沢度差：デジタル光沢計(スガ試験機社製GK-45D型)を用いて、前述のように測定方向を45度毎に変化させ8方向から測定し、最大値と最小値の差を求めた。